

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322232

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 61/06

C 0 8 K 5/00

識別記号

LMS

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-214199

(22) 出願日 平成4年(1992)8月11日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(71) 出願人 000128175

株式会社エフ・シー・シー

静岡県引佐郡細江町中川7000番地の36

(72) 発明者 池田 信二

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 山田 正榮

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂成形材料

(57) 【要約】

【構成】 ノボラック型フェノール樹脂40部、ヘキサメチレンテトラミン7部、ガラス繊維35部、粉碎布7部、シリカ粉末7部、ポリエチレン1部と酢酸ビニル3部とからなる熱可塑性樹脂及びその他の添加剤5部からなるフェノール樹脂成形材料。

【効果】 高い曲げ強度、耐熱性を保持しながら、成形物自体の耐摩耗性及び耐アルミニウム摩耗性の非常に優れた成形物を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス繊維、有機天然繊維、シリカ粉末、及び潤滑性熱可塑性樹脂と酢酸ビニル樹脂とからなる熱可塑性樹脂が全量に対し40～65重量%含有され、前記4成分の各成分がこれら成分の合計量に対して40～80/5～20/5～15/5～25重量%となるように配合されてなることを特徴とするフェノール樹脂成形材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフェノール樹脂成形材料に関し、ノボラック型あるいはレゾール型フェノール樹脂に、ガラス繊維、有機天然繊維、シリカ粉末及び熱可塑性樹脂を配合してなることを特徴とするフェノール樹脂成形材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、パルプ、布細片、布粉砕物等の有機天然繊維とフェノール樹脂を配合して成るフェノール樹脂成形材料を成形して得られる成形品は摩耗特性に優れ、電気、自動車分野に於いて、各種スイッチ部品、電送部品等に使われてきた。しかしながら、自動車分野を始めとして使用される部品の耐熱性、強度の向上指向から、より耐熱性、強度の優れた材料が望まれてきた。ガラス繊維あるいはガラス繊維と無機充填材を配合した高強度、高耐熱性に優れたフェノール樹脂成形材料は数多く上市されているが、摩耗性に問題があるものであった。ガラス繊維は強度、耐熱性を向上させるためには優れた効果が得られるが、その添加量に反比例して摩耗特性は低下する。特に自動車分野では元来鉄、アルミニウム等が使用されていた部位に置き換えて使用されることが多く、成形物の摩耗のみならず、相手材である鉄、アルミニウムを大きく摩耗してしまう問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、ガラスを配合したフェノール樹脂に有機天然繊維、シリカ粉末を配合することで、ガラス添加フェノール樹脂成形材料の特長である耐熱性、強度を損なわずに摩耗特性が向上することを見出ししている（特開60-124646号公報参照）。更に、本発明者は研究を重ね、上記の系に特定の熱可塑性樹脂を添加することにより更に耐摩耗特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス繊維、有機天然繊維、シリカ粉末、及び潤滑性熱可塑性樹脂と酢酸ビニル樹脂とからなる熱可塑性樹脂が全量に対し40～65重量%含有し、前記4成分の各成分がこれら成分の合計量に対して40～80/5～20/5～15/5～25重量%となるように配合されてなることを特徴とするフェノール樹脂成形材料に関するものである。こ

こで用いられるフェノール樹脂は、ノボラックでもレゾールでもよく、あるいはこれらを変性したものでも使用することができる。また必要に応じて、これらの二種あるいは二種以上の併用も可能である。

【0005】次に充填材について説明する。ここで用いるガラス繊維は、通常成形材料に用いられているチョップドストランドであれば如何なるものでもよい。また有機天然繊維は、解綿パルプ、粉末パルプ、原綿パルプ、粉砕布等を使用することができるが、成形材料化した際の解繊度、分散度、成形材料のかさばり等より、繊維長は1mm以下の細かいものが望ましい。シリカ粉末は、天然シリカ、合成シリカいずれも耐摩耗性を向上させる効果があるが、特に粒子径が20μm以下の細かいものが良好である。熱可塑性樹脂については、種々のものを使用可能であるが、特に次にあげる2種の成分を併用することにより目的とする優れた摩耗特性が得られる。

【0006】第一成分としてはポリエチレン等のポリオレフィン、4フッ化エチレン樹脂などの弗素樹脂等の潤滑性樹脂が使用できる。何れも分子量は特に規定しないが、フェノール樹脂との相溶性、分散性、材料化の際の作業性を損なわない程度に高分子量のものが効果大である。これらを考慮すると、例えばポリエチレン樹脂は融点120℃以下、粒径50μm以下、4フッ化エチレン樹脂は融点400℃以下、粒径50μm以下のものが望ましい。ここでの第一成分は成形品表面に皮膜を形成し摩耗係数を低下させる役目を果たす。第二成分としては酢酸ビニル樹脂を使用するが、重合度200以下の液状のもの、それ以上の固形状のもの何れも使用することができる。また、エチレン共重合、アクリル共重合等の変性の有無は問わない。成形材料化の際の作業性を考慮すると重合度5000前後の固形状の酢酸ビニル樹脂を粉砕して粉末状にしたものが望ましい。酢酸ビニル樹脂は、有機天然繊維、シリカ粉末、前記第一成分の熱可塑性樹脂成分を添加することにより曲げ強度、引っ張り強度等の静的強度が低下するのを防ぐ役目をする。第一成分と第二成分の併用比は特に限定しないが、摩耗特性強度のバランスから20～50/50～80重量%が望ましい。

【0007】これらの充填材の組成は、成形材料全量に対し65重量%以上であると成形材料化が難しく、40重量%以下であると成形材料の流動性、成形物の耐熱性、強度、寸法安定性等に問題を生じることから、充填材の含有率は40～65重量%が望ましい。成形材料化の方法は、樹脂、充填材、添加剤等のブレンド物をロール、コニーダ、押出し機等を利用して、加熱溶融混練した後、ペレット化あるいは冷却粉砕して材料化する方法、あるいは充填材、添加材にワニスを加え、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等を利用して攪拌することにより、樹脂を充填材に含浸させた後、溶媒を除去して材料化する方法がある。何れの製造方法でも、上記の

組成であれば、耐摩耗性に優れた成形材料が得られるが、耐熱性の点から、残存する揮発分が少ない成形材料が得られるロール、コニーダ、押出し機で製造するのが望ましい。上記の如く得た成形材料を、通常の成形方法で加熱、加圧し硬化させることにより優れた耐熱性、耐\*

\* 摩耗性、強度をもつ成形物が得られる。

【0008】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。ここで、「部」は「重量部」を示す。

《実施例1》

(A) 重量平均分子量 5000のノボラック型フェノール樹脂 (仕込モル比 0.83、塩酸触媒、O/P比 0.75)	35部
(B) ヘキサメチレンテトラミン	6
(C) 硝子繊維 (日本電気硝子(株) 1.5mm長)	40
(D) 粉碎布 (1mm パス)	5
(E) 無定型シリカ (日本シリカ工業(株) 一次粒径約16nm)	5
(F) PTFE (株)喜多村 融点320℃、粒径30μm)	2
(G) 酢酸ビニル樹脂 (日本合成化学工業(株) 重合度 5000)	5
(H) 硬化促進剤、離型材、顔料他	4

を配合し乾式ロールにより加熱混練して成形材料を製造した。 ※【0009】《実施例2》

※

(A) 重量平均分子量 6500のノボラック型フェノール樹脂 (仕込モル比 0.88、酢酸触媒、O/P比 0.8)	40部
(B) ヘキサメチレンテトラミン	7
(C) 硝子繊維 (日本電気硝子(株) 1.5mm長)	35
(D) 粉碎布 (1mm パス)	7
(E) 無定型シリカ (日本シリカ工業(株) 一次粒径約16nm)	7
(F) ポリエチレン (住友精化(株) 融点105℃、粒径25μm)	1
(G) 液状酢酸ビニル樹脂 (日本合成化学工業(株) 重合度 200)	3
(H) 硬化促進剤、離型材、顔料他	5

を配合し押出し機で熔融混練して成形材料を製造した。 ★ ★《実施例3》

(A) ジメチレンエーテルレゾール型フェノール樹脂 (住友デュレズ(株) PR-53529)	30部
(B) 重量平均分子量 6500のノボラック型フェノール樹脂	8
(C) 硝子繊維 (日本電気硝子(株) 1.5mm長)	35
(D) 粉碎布 (1mm パス)	7
(E) 無定型シリカ (日本シリカ工業(株) 一次粒径約16nm)	7
(F) ポリエチレン (住友精化(株) 融点105℃、粒径25μm)	1
(G) 液状酢酸ビニル樹脂 (日本合成化学工業(株) 重合度 200)	5
(H) 硬化促進剤、離型材、顔料他	5

を配合し押出し機で熔融混練し、次いで造粒機でペレット化して成形材料を製造した。 ☆【0010】《比較例1》

☆

(A) 重量平均分子量 5000のノボラック型フェノール樹脂 (仕込モル比 0.83、塩酸触媒、O/P比 0.75)	35部
(B) ヘキサメチレンテトラミン	6
(C) 硝子繊維 (日本電気硝子(株) 1.5mm長)	55
(D) 硬化促進剤、離型材、顔料他	4

を配合し乾式ロールにより加熱混練して成形材料を製造した。 ◆《比較例2》

◆

(A) 重量平均分子量 5000のノボラック型フェノール樹脂 (仕込モル比 0.83、塩酸触媒、O/P比 0.75)	42部
(B) ヘキサメチレンテトラミン	7
(C) 硝子繊維 (日本電気硝子(株) 1.5mm長)	40
(D) 粉碎布 (1mm パス)	5
(E) 無定型シリカ (日本シリカ工業(株) 一次粒径約16nm)	5

5

6

(F) 硬化促進剤、離型材、顔料他

4

を配合し乾式ロールにより加熱混練して成形材料を製造した。  
\*【0011】《比較例3》

\*

(A) 重量平均分子量 5000のノボラック型フェノール樹脂

(仕込モル比 0.83、塩酸触媒、O/P比 0.75)

40部

(B) ヘキサメチレンテトラミン

7

(C) 硝子繊維(日本電気硝子(株) 1.5mm長)

40

(D) 粉碎布(1mm パス)

5

(E) 無定型シリカ(日本シリカ工業(株) 一次粒径約16nm)

5

(F) PTFE (株)喜多村 融点320℃、粒径30μm)

2

(G) 硬化促進剤、離型材、顔料他

4

を配合し乾式ロールにより加熱混練して成形材料を製造 ※に示す。

した。実施例1～3及び比較例1～3について曲げ強 【0012】

度、シャルピー衝撃強度、鈴木式摩耗試験(相手材:ア 【表1】

ルミニウム)について評価し、その結果を表1及び表2※

表 1

項 目		単 位	実施例 1	実施例 2	実施例 3
曲げ強さ		N／mm <sup>2</sup>	200	190	190
シャルピー衝撃強さ		KJ／m <sup>2</sup>	5.2	5.0	4.7
熱変形温度		℃	210	200	240
摩 耗 量	成形物	mg	106	100	105
	相手材(A1)	mg	55	50	55

【0013】

★ ★【表2】

表 2

項 目		単 位	比較例 1	比較例 2	比較例 3
曲げ強さ		N/mm <sup>2</sup>	220	165	165
シャルピー衝撃強さ		KJ/m <sup>2</sup>	5.0	4.0	4.0
熱変形温度		℃	200	200	200
摩 耗 量	成形物	mg	648	151	115
	相手材(A1)	mg	205	150	60

【0014】(測定方法)

☆よる

曲げ強さ、シャルピー衝撃強さ: JIS K 6911に☆50 熱変形温度: ASTM D 648による

7

摩耗量(鈴木式摩耗試験): 荷重 20Kg、周速 50mm/sec、時間 4時間

実施例1〜3で得られた成形材料は、高い曲げ強度、耐熱性を保持しながら、その成形物自体の耐摩耗性及び耐アルミニウム摩耗性に非常に優れた成形物が得られる。

比較例1は充填材としてガラス繊維のみを使用した場合で、曲げ強度は大きい、成形物自体及びアルミニウムの摩耗が非常に大きい。比較例2は熱可塑性樹脂を添加しない場合、成形物自体の摩耗は大きく改善されるもの

8

の、アルミニウムの摩耗量は大きく改善されず曲げ強度も低下する。比較例3は熱可塑性樹脂のうち酢酸ビニルを添加しない場合であるが、摩耗特性は改善されるものの曲げ強度は低下する。

【0015】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明の成形材料は、高い曲げ強度、耐熱性を保持しながら、成形物自体の耐摩耗性及び耐アルミニウム摩耗性の非常に優れた成形物を得ることができる。